



液相からのZnOホモエピタキシャル膜成長に関する研究

著者	佐藤 秀人
号	53
学位授与番号	4045
URL	http://hdl.handle.net/10097/42459

氏 名	佐藤 秀人
授 与 学 位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成20年9月11日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 知能デバイス材料学専攻
学 位 論 文 題 目	液相からの ZnO ホモエピタキシャル膜成長に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 一色 実
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 一色 実 東北大学教授 小山 裕 東北大学教授 山根 久典

論文内容要旨

第1章 序論

ZnO の粉末や多結晶材料は様々な分野で利用されており、その用途の多様性から、ZnO 材料は実用性および環境調和性の高い材料といえる。一方で、ZnO 単結晶の応用に関しては、将来工業化が期待される分野である。近年では大型バルク単結晶の育成や、単結晶薄膜の作製が可能となり、高い結晶性を利用した、新たな用途や既存用途の性能改善に向けた取り組みが行われている。半導体としての機能を利用した応用には発光ダイオード、圧電性を利用した応用には既存の弾性波デバイスの高性能化、光学特性を利用した応用には高速応答シンチレーターなどが挙げられ、何れの用途においても高い結晶性を持つ単結晶基板および単結晶膜が求められている。

上記のように、今後の ZnO 材料の応用展開には、高品質な単結晶を低コストで製造する技術が必須となっている。しかしながら、バルク結晶の製造コストや、特殊な育成環境を考慮すると、各用途に適した導電性や不純物種を付加した単結晶基板を、十分かつ安価で提供することは困難と考えられる。これを解決するため、基板上に所望の導電性や不純物種を持つ単結晶膜を作製することが試みられているが、既存の気相成長法によって育成された ZnO 膜の結晶性は、バルク単結晶基板の結晶性に及ばないのが現状である。

本研究の目的は、新たな ZnO 単結晶膜のエピタキシャル成長技術を提案することにある。特に、大気圧条件下にて、バルク単結晶と同等の結晶性を持つ単結晶膜の製造方法を検討する。なお育成に用いる手法としては、低コスト(大気圧下, 低温成長)かつ高結晶性を実現するために、液相エピタキシャル(Liquid Phase Epitaxy: LPE)法を選択した。また過去に LPE 法を用いて ZnO 単結晶膜を作製した例が無いことも、選択理由に挙げられる。作製する ZnO 単結晶膜の特性に関しては、弾性波デバイス用基板および半導体デバイス用基板を視野に入れて、絶縁性の高い単結晶膜の育成を目的とした。絶縁性基板の利点としては、弾性波デバイス用途においては挿入損失の低減、半導体用途においては基板への漏れ電流を防ぐことが挙げられる。実験の進め方としては、第一に、LPE 育成のための予備実験として、大気圧かつ低温において LPE 育成を可能とする溶媒と溶質材料の選定を行った。次に、選定された溶媒と溶質材料を原材料として、ZnO 単結晶基板上への LPE

法による ZnO 単結晶膜の育成を試みた。更に、本研究によって見出された LPE 法の可能性を検討するために、LPE 法による固溶体膜の育成を試みた。

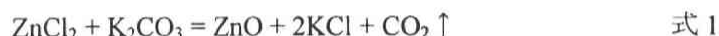
第 2 章 結晶評価方法

実験によって得られた ZnO 微結晶および ZnO 単結晶膜に関して、表面状態、結晶構造、不純物量、不純物濃度、光学特性、比抵抗の評価を行った。結晶の表面状態観察には、微分干渉顕微鏡(DIM)、走査電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。結晶構造の評価には、粉末 X 線回折装置(XRD)と高分解能 X 線回折装置(HR-XRD)を用い、X 線ロックングカーブ(XRC)および逆格子空間マッピング(RSM)により ZnO 膜の結晶性を評価した。不純物に関しては、二次イオン質量分析法(SIMS)を用いた ZnO 膜中の不純物量の定量と、発光分光分析を用いた原料中の不純物濃度の評価を行った。ZnO 膜の光学特性の評価には、低温(3~12K)におけるフォトルミネッセンス(PL)およびフォトリフレクタンス(PR)測定を行い、バンドギャップや不純物準位の確認を行った。また、ZnO 膜の比抵抗測定には 2 端子法を用いた。

第 3 章 溶媒および溶質材料の選定

溶媒に求められる材料としては、ZnO の昇華防止やプロセスの低コスト化を考慮して、低融点の物質であることが望ましい。また、両性酸化物である ZnO と、溶媒成分との分離工程を考慮した場合、水溶性の物質であることが望ましい。これら 2 つの条件を満たす溶媒物質の候補としては、アルカリ金属塩化物が挙げられ、中でも水溶性かつ低融点(605℃)の LiCl が最適と考えた。LiCl を溶媒として ZnO 単結晶の溶解試験を行い、試験後の溶媒中に含まれる Zn 濃度から溶解度を見積もった結果、650℃における ZnO 溶解度が 0.02wt%であることを確認した。

続いて、LiCl を溶媒、ZnO 粉末を溶質原料として、徐冷法による微結晶成長実験を行った。実験により得られた微結晶のサイズと形態を SEM により観察した結果、溶解度が低いことが原因となり、評価可能な膜厚を持つ LPE 膜を育成するのは困難であると考えられた。そこで、溶解度を補う手段として、溶媒中における ZnCl_2 と K_2CO_3 との ZnO 生成反応(式 1)を行い、溶質である ZnO を反応により供給する方法を提案した。



LiCl を溶媒、 ZnCl_2 と K_2CO_3 を溶質(ZnO)原料として、微結晶成長実験を行った。その結果、前記 ZnO 粉末を溶質原料とした場合に比べて、大型の結晶粒が得られることを確認した。またこの手段を用いて ZnO 結晶の成長を試みる場合、 K_2CO_3 材料の溶解速度が ZnO 結晶成長速度の律速となることを確認し、 K_2CO_3 材料を焼結体とすることで、c 面基板上への LPE 育成に適した成長形体(c 軸方位に成長した柱状結晶)が得られることを見出した。

第 4 章 LPE 法による ZnO 単結晶膜の育成

予備実験によって選定された原材料および育成条件を基にして、ZnO 単結晶基板上へのホモエピタキシャル膜の成長を行い、育成膜の表面状態および結晶性の観点から、最適な育成条件の選定を行った。その結果、育成面方位としては c 面 Zn 極性面、育成温度としては 630℃~650℃が最適であり、更に原材料組成を最適化した結果、ステップ高さ約 100nm、XRC 半値幅:20~30arcsec、かつ 3μm 以上の膜厚を持つホモエピタキシャル膜を育成することが可能となった。得られた ZnO 膜の XRC 半値幅は、気相成長によって報告されているホモエピタキシャル膜の半値幅:40arcsec よりも小さく、よりバルク単結晶に近い、高い結晶性を持つことが

確認された。

育成膜の SIMS 分析結果から、不純物として Li, Mg, Al, Si, K, Cl が存在し、最も多量に存在する Li の量は $10^{20}[\text{cm}^{-3}]$ のオーダーであることが確認された。また 2 端子法で測定した育成膜の比抵抗は、 $1.1 \times 10^{11} [\Omega\text{cm}]$ であり、目的とした絶縁性 ZnO 単結晶膜を育成することができた。なお比抵抗が大きい理由としては、結晶中に多く存在する Li が Zn サイトに置換することで深い準位のアクセプターとして機能し、キャリアを補償して抵抗が増すと考えられた。また、低温 PL および PR スペクトルの測定結果には、励起子に由来するピークが確認されており、高い結晶性を反映する結果が得られた。

第 5 章 LPE 法による ZnO 固溶体膜の育成

本研究において提案した LPE 法による ZnO 膜育成の更なる可能性を検討するため、固溶体によるバンドギャップの制御を試みた。ZnO との固溶体膜に関しては、気相成長法によって多くの検討がなされており、CdO-ZnO 固溶体と MgO-ZnO 固溶体が知られている。

原材料に CdCl_2 を加え、CdO-ZnO 固溶体膜の育成を試みたが、育成膜中に Cd 成分は検出されず、CdO との固溶体を育成することができなかった。続いて、原材料に MgCl_2 を加えて MgO-ZnO 固溶体膜の育成を行った。 MgCl_2 の量を変化させて成膜を行った結果、MgO 固溶量: 10mol% までの固溶体膜育成に成功した。また MgO-ZnO 固溶体膜の PL 測定結果より、70meV のバンドギャップ増加を確認した。

更に、本研究による LPE 法における不純物添加の可能性に関しても検討を行った。その結果、P を添加した ZnO 膜の PL スペクトルにはドナー-アクセプタ対発光が確認され、p 型導電性の実現に有効な添加物であることを示すことができた。また結晶性を更に向上させるための添加物として、Cu が有効であることも示すことができた。

第 6 章 結言

新たな ZnO 単結晶膜のエピタキシャル成長技術を提案することを第一目標とし、大気圧かつ低温の条件下において、バルク単結晶と同等の結晶性を持つ絶縁性単結晶膜の製造方法を検討した。

LPE 育成のための予備実験として、溶媒と溶質の選定を行った結果、水溶性かつ 700°C 以下の融点を持つ LiCl が、溶媒として適していることが見出された。また、 ZnCl_2 と K_2CO_3 とを用いて溶媒中での ZnO 生成反応を行う方法を提案し、ZnO 粉末合成実験にて比較的大型の結晶粒が得られることを確認した。また、これらの手段を用いて ZnO 結晶の成長を試みる場合、 K_2CO_3 材料の溶解速度が ZnO 結晶成長速度の律速となることを確認し、 K_2CO_3 材料を焼結体とすることで、特に c 軸方位に成長した柱状結晶が得られることを見出した。

予備実験によって選定された原材料および育成条件を基にして、ZnO 単結晶基板上への LPE 法による ZnO 単結晶膜の育成を行った結果、育成面方位、育成温度、原料組成に関して最適な育成条件を提示することができた。また、育成膜の特性評価を行った結果、バルク単結晶と同等の高い結晶性 (X 線半値幅: $20 \sim 30\text{arcsec}$) を持ち、かつ絶縁性の高い (比抵抗: $10^{11} \Omega\text{cm}$)、ZnO 単結晶膜が得られることを確認した。

本研究にて提案した ZnO 膜の LPE 育成の更なる可能性を検討するために、LPE 法による ZnO 固溶体膜の育成実験を行った結果、MgO: 10mol% の固溶体膜作製に成功し、70meV のバンドギャップ増加を確認した。また、不純物添加の可能性についても検討を行った結果、P の添加が p 型導電性の実現に有効であることを示すことができた。また結晶性を更に向上させるための添加物として、Cu が有効であることを示すことができた。

本研究の結果、新規な単結晶膜の成長方法として、水溶性の溶媒と ZnO 生成反応を用いた ZnO 単結晶膜のエピタキシャル成長技術を提案した。この方法の利点としては、大気圧かつ低温の環境にて、高い結晶性を持つ単結晶膜が製造可能なことにある。更に、本方法はこれまで低温かつ大気中での単結晶育成が困難であった材料への応用も可能な単結晶膜の育成方法であると考えられる。

論文審査結果の要旨

ZnO は、発光ダイオード、圧電性を利用した弾性波デバイスおよび高速応答シンチレーターなどへの応用が期待されており、高い結晶性を持つ単結晶基板および単結晶膜が求められている。そのため、今後の ZnO 材料の応用展開には、高品質な単結晶を低コストで製造する技術が必須となっている。本論文は、新規な単結晶膜の成長方法として、水溶性の溶媒と ZnO 生成反応を用いた ZnO 単結晶膜のエピタキシャル成長技術を開発した経緯を纏めたもので、全 6 章より成る。

第 1 章は緒論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では、本研究で用いた成長結晶の評価方法について述べている。

第 3 章は、溶媒および溶質の選定に関する実験結果について述べたものである。溶媒に求められる条件として、ZnO の昇華防止やプロセスの低コスト化を考慮して、低融点の物質であることが望ましい。また、両性酸化物である ZnO と、溶媒成分との分離工程を考慮した場合、水溶性の物質であることが望ましい。これら 2 つの条件を満たす溶媒物質の候補として、水溶性かつ 700℃ 以下の融点を持つ LiCl が、溶媒として適していることを見出した。

また、 ZnCl_2 と K_2CO_3 とを用いて溶媒中での ZnO 生成反応を行う方法を提案し、ZnO 粉末合成実験にて比較的大型の結晶粒が得られることを確認している。さらに、これらの手段を用いて ZnO 結晶の成長を試みる場合、 K_2CO_3 材料の溶解速度が ZnO 結晶成長速度の律速となることを確認し、 K_2CO_3 材料を焼結体とすることで、特に c 軸方位に成長した柱状結晶が得られることを明らかにした。

第 4 章では、前章において選定された原材料および育成条件を基にして、ZnO 単結晶基板上への ZnO 単結晶膜の育成を行った結果について述べている。育成面方位、育成温度、原料組成を変化させ育成実験を行うことで、最適な条件を明らかにしている。また、育成膜の特性評価を行った結果、バルク単結晶と同等の高い結晶性 (X 線半値幅: 20~30 arcsec) を持ち、かつ絶縁性の高い (比抵抗: $10^{11} \Omega \text{ cm}$) ZnO 単結晶膜が得られることを確認している。

第 5 章では、本研究において提案した ZnO 膜の育成法の更なる可能性を検討するために、ZnO 基 2 元固溶体膜の育成実験を行った結果について述べている。 MgO を 10mol% 含む固溶体膜の成長に成功し、70meV のバンドギャップ増加を確認した。また、アクセプター性不純物添加の可能性についても検討を行った結果、本育成方法によりアクセプターとしての P 添加を確認している。

第 6 章は結論で、本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本研究は、新規な単結晶膜の成長方法として、水溶性の溶媒と、溶媒中における ZnO 生成反応を用いた ZnO 単結晶膜のエピタキシャル成長技術を提案したもので、材料工学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。